

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-214223**
(43)Date of publication of application : **24.09.1986**

(51)Int.Cl. **G11B 5/716**

(21)Application number : **60-056438** (71)Applicant : **HITACHI MAXELL LTD**
(22)Date of filing : **20.03.1985** (72)Inventor : **KATSUTA YOSHIHARU**
ANDO HARUO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the decrease in the output in a middle frequency range by using iron oxide magnetic powder of which the average of particle void fraction is specific vol% or below for the magnetic powder of at least either of two upper and lower magnetic layers of which the coercive force or the particle size of the magnetic powder has a specific relation.

CONSTITUTION: The magnetic layer which is provided on a substrate and contains the magnetic powder and binder is made into the two-layered structure consisting of the upper and lower layers and is so formed as to satisfy the conditions of the equations III. The output in the low and high frequency ranges is improved by satisfying the equation I. The decrease of noise is attained by satisfying the equation II. The iron oxide magnetic powder of which the particle void fraction is average $\leq 5\text{vol}\%$ is used for the magnetic powder of at least either of such upper and lower layers in the magnetic layer made into the double-layered construction. The decrease in the output of the middle- frequency range (about 1W5kHz) which is heretofore considered the disadvantage with the magnetic layer made into the two-layered structure is thus suppressed and the expansion of the dynamic range in the entire range from the low to high frequency range is made possible.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-214223

⑬ Int.Cl.⁴
G 11 B 5/716

識別記号 庁内整理番号
7350-5D

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭60-56438

⑰ 出 願 昭60(1985)3月20日

⑱ 発 明 者 勝 田 善 春 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
⑲ 発 明 者 安 藤 晴 夫 茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
⑳ 出 願 人 日立マクセル株式会社 茨木市丑寅1丁目1番88号
㉑ 代 理 人 弁理士 祢宜元 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に設けられた磁性粉末と結合剤とを含む磁性層を上下二層構造とし、かつ下記のイおよび／またはロの要件を満足する磁気記録媒体において、

イ) $H_1 > H_2$

ロ) $r_1 < r_2$

H_1 : 上層の保磁力

H_2 : 下層の保磁力

r_1 : 上層の磁性粉末の平均長軸径

r_2 : 下層の磁性粉末の平均長軸径

上下層の少なくとも一方の磁性粉末として粒子空孔率が平均5容積%以下の酸化鉄磁性粉末を用いたことを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 下層の磁性粉末として粒子空孔率が平均5容積%以下の酸化鉄磁性粉末を用いてなる特許請求の範囲第(1)項記載の磁気記録媒体。

(3) $H_1/H_2 = 1.1$ 倍以上である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の磁気記録媒体。

(4) $r_2/r_1 = 1.2$ 倍以上である特許請求の範囲第(1)～(3)項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は基体上に磁性粉末と結合剤とを含む上下二層構造の磁性層を設けてなる磁気テープなどの磁気記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

この種の磁気記録媒体、特にオーディオカセットテープなどでは、その性能アップのため、周波数の低域から高域にわたる全域でノイズと出力の幅、つまりダイナミックレンジ(以下、DRという)が広いものであることが望まれている。従来、このDRを広くするために、記録素子としての磁性粉末を微粒子化してノイズ低下を図る対策がとられてきたが、微粒子化により磁性粉末の分散性、充てん性の劣化を伴って出力の低下をきたすため、DRの拡大にはおのずと限度があつた。

特開昭61-214223(2)

一方、磁性層を上下二層構造とし、上層の保磁力を下層の保磁力より高くすることにより、またノイズに影響する上層の磁性粉末の粒子径を小さくする一方下層の磁性粉末の粒子径を大きくして、出力の向上とさらに低ノイズ化をも図り、もつてDRの拡大を図る試みがなされている(文献不詳)。この方法は、低域および高域のDR拡大にかなり寄与する有効な方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに、上記従来の二層構造の磁性層にあつては、上下層のバイアス特性が異なるため、中域において出力が低下してしまうという問題があり、低域から高域にわたる全域でのDR拡大という面ではなお満足できるものとはいえなかつた。

したがつて、この発明は、上記二層構造の磁性層における中域での出力低下という問題点を解決して、低域、中域および高域の全域でのDRが広い磁気記録媒体を得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明者は、上記目的を達成するために鋭意考へ、

〔発明の構成・作用〕

この発明の磁気記録媒体は基体上に設けられた磁性層が上下二層構成からなり、かつ上層と下層の保磁力および磁性粉末の粒子径が前記イおよびロの関係を有していることが必要であり、特にイおよびロの関係を共に有しているのが望ましい。

まず、 $H_1 > H_2$ の関係を有することにより、低域および高域の出力の向上に良好な結果が得られる。一般には、 $H_1/H_2 = 1.1$ 倍以上で、通常1.1~1.4倍であるのが好適である。 H_1 の絶対値、つまり上層の保磁力値は、ノーマルポジション用としては380~450エルステッドの範囲であり、ハイポジション用としては650~850エルステッドの範囲である。

つぎに、 $r_1 < r_2$ の関係を有することにより、磁性層表面の平滑性に好結果が得られて低ノイズ化を図れ、同時に下層側の磁性粉末の粒子径を大きくすることによつてその分散性、充てん性に

検討した結果、上下二層構造の磁性層における上層および下層の少なくとも一方に粒子空孔率の非常に小さい特定の磁性粉末を記録素子として含ませたときには、その理由は明らかではないが、前記従来の如き中域での出力低下が抑えられ、低域から高域にわたる全域でのDRを拡大できることを知り、この発明を完成するに至つた。

すなわち、この発明は、基体上に設けられた磁性粉末と結合剤とを含む磁性層を上下二層構造とし、かつ下記のイおよびロの要件を満足する磁気記録媒体において、

$$イ) H_1 > H_2$$

$$ロ) r_1 > r_2$$

H_1 : 上層の保磁力

H_2 : 下層の保磁力

r_1 : 上層の磁性粉末の平均長軸径

r_2 : 下層の磁性粉末の平均長軸径

上下層の少なくとも一方の磁性粉末として粒子空孔率が平均5容量%以下の酸化鉄磁性粉末を用いたことを特徴とする磁気記録媒体に係るものである。

好結果が得られて全体の出力アップに寄与させることができる。一般には、 $r_2/r_1 = 1.2$ 倍以上、通常1.4~3.0倍であるのが好適である。 r_2 の絶対値、つまり下層の磁性粉末の平均長軸径としては通常は0.2~0.6 μm の範囲であり、この場合の窒素吸着法による比表面積としては20~35 ml/g 程度である。

この発明においてはこのような二層構造の磁性層における上層および下層のうちの少なくとも一方の磁性粉末として、粒子空孔率が平均5容量%以下の酸化鉄磁性粉末を用いることをもつとも大きな特徴とする。すなわち、かかる低空孔率の磁性粉末を使用したときには、二層構造の磁性層の欠点とされていた中域(約1~5 KHz)での出力の低下が抑えられ、低域(約1 KHz未満)から高域(約15 KHzまで)にわたる全域でのDRの拡大化を達成することが可能となる。

なお、上述の如き効果が得られる理由については今のところ明らかではない。また、前記低空孔率の磁性粉末は上下層のいずれか一方または両方

特開昭61-214223(3)

に含ませることができるが、特に下層側に含ませるときに中域での出力向上により好ましい結果が得られている。この理由についても明らかとはいえないが、下層側は主に低域から中域にかけての出力を担う部分として寄与しているため、この部分の磁気エネルギー的な向上が上記低空孔率の磁性粉末によつて達成されるためではないかと考えられる。

上記低空孔率の酸化鉄磁性粉末は、たとえば水酸化第二鉄の沈殿を特定の結晶化制御剤の存在下で水熱処理して得られる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を原料に、還元あるいはさらに酸化処理を施すことによつて得られ、その粒子空孔率のコントロールは上述の製法における温度、時間、原料組成などの条件を適当に設定することにより、容易に行えるものである。この製造法に関しては、特公昭55-4694号公報、特公昭55-22416号公報、特公昭56-17290号公報、米国特許第4,202,871号明細書や特開昭57-92527号公報などに詳しく記述されている。

のち、さらにこの上に磁性粉末と結合剤を含む上層用磁性塗料を塗着して上記同様の処理を施すことにより、得ることができる。すなわち、この方法において、少なくとも上層および下層に用いる磁性粉末の保磁力ないしは粒子径を前述の如く設定し、かつ上層および下層の少なくとも一方、特に好適には下層の磁性粉末として前記低空孔率の酸化鉄磁性粉末を用いることにより、低域から高域にわたる全域でのDRの広い磁気記録媒体を得ることができる。

上層および下層の厚みは特に限定されないが、一般的には上下層が同厚かあるいは上層よりも下層を厚くするのが好ましい。すなわち、上層の厚みを m_1 、下層の厚みを m_2 とすれば、 $m_2/m_1 = 1.0$ 倍以上、特に $1.1 \sim 4.0$ 倍程度とするのが望ましい。この際、下層の厚み m_2 は通常 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲とし、全厚つまり上下層の合計厚みが $3.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ の範囲とするのがよい。

磁性粉末としては、上下層の少なくとも一方に前記低空孔率の酸化鉄磁性粉末を使用するほか、

上記結晶化制御剤については、上記文献に示されているような各種の化合物、たとえばポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸、ポリアミン、有機ホスホン酸、チオカルボン酸、多価カルボン酸、 β -ジカルボニル化合物、芳香族スルホン酸、これらの塩およびエステルやその他りん酸塩などが用いられる。

ところで、従来汎用されている酸化鉄系磁性粉末やこれにCoを含ませたもの、またその他の酸化物系磁性粉末、さらにFe, Co, Niまたはこれらの合金の如き金属磁性粉末などは、いずれもその製造過程における種々の要因で一般に $8 \sim 10$ 容量%の高い粒子空孔率を有するものとなつていゝる。このような磁性粉末の代わりに前述の低空孔率の磁性粉末を用いることがこの発明の特徴とされるものである。

この発明の上記構成からなる磁気記録媒体は、たとえばポリエステルフィルムなどの基体上に、磁性粉末と結合剤とを含む下層用磁性塗料を塗着してカレンダー処理などの所要の処理工程を経た

その他の磁性粉末としてノーマルポジション用およびハイポジション用として従来公知の各種酸化物系粉末、金属磁性粉末などを適宜選択使用することができる。

結合剤としては、上下層いずれにおいても、従来公知の塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、纖維素系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイソシアネート化合物などの各種樹脂および架橋剤成分を任意に使用できる。この結合剤と磁性粉末との合計量中に占める磁性粉末の割合は、上下層で異なる比率としてもまた同じ比率としてもよく、目的に応じて適宜設定できるものである。

なお、上下層には、必要に応じて従来一般的に用いられている分散剤、潤滑剤、帯電防止剤、研磨剤などの各種添加剤を含ませてもよいとはいふまでもない。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明においては、上下層の

保持力ないし磁性粉末の粒子径が特定の関係にある上下二層構造の磁性層を有する磁気記録媒体において、上下層の少なくとも一方の磁性粉末として粒子空孔率が平均5容量%以下の酸化鉄磁性粉末を用いたことにより、中域での出力の低下がみられない、低域から高域にわたる全域でのDRが広い高性能の磁気記録媒体を提供することができる。

[実施例]

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。以下において、部とあるは重量部を意味するものとする。

実施例1

粒子空孔率が平均0容量%で、保磁力が338エルステッド、飽和磁化量が73.1 emu/g、平均長軸径が0.4 μ m、窒素吸着法による比表面積が24.3 m^2/g の酸化鉄磁性粉末Aを用いて、下記の配合組成の下層用磁性塗料を調製した。

酸化鉄磁性粉末A	100部
水酸基含有の塩化ビニル酢	

酸化鉄磁性粉末B	100部
水酸基含有の塩化ビニル酢 酸ビニル共重合体(下層用の ものと同じ)	15部
ポリウレタン樹脂(下層用の ものと同じ)	8部
低分子量ポリイソシアネート 化合物(下層用のものと同じ)	5部
ラウリン酸	1部
レシチン	1部
シクロヘキサノン	70部
トルエン	70部

この上層用磁性塗料を、前記ポリエステルフィルム上に形成された下層(磁性層)の上に、乾燥厚みが2.5 μ mとなるように塗着し、カレンダー処理を行って上層(磁性層)を形成した。その後、所定の幅にスリットして、この発明の磁気テープを作製した。

実施例2

下層用の酸化鉄磁性粉末Aの代わりに、粒子空孔率が平均3容量%で、保磁力が342エルステッド、飽和磁化量が72.7 emu/g、平均長軸径

酸ビニル共重合体 (U.C.C.社製の商品名VAGH)	10部
ポリウレタン樹脂(大日本イ ンキ社製の商品名バンデック ST-5201)	10部
低分子量ポリイソシアネート 化合物(日本ポリウレタン社 製の商品名コロネートL)	8部
ラウリン酸	2部
レシチン	2部
シクロヘキサノン	70部
トルエン	70部

つぎに、この磁性塗料をポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが2.5 μ mとなるように塗着し、カレンダー処理を行って下層(磁性層)を形成した。

一方、粒子空孔率が平均9容量%で、保磁力が385エルステッド、飽和磁化量が72.4 emu/g、平均長軸径が0.26 μ m、窒素吸着法による比表面積が32.0 emu/gの酸化鉄磁性粉末Bを用いて、下記の配合組成にて上層用磁性塗料を調製した。

が0.4 μ m、窒素吸着法による比表面積が24.0 emu/gの酸化鉄磁性粉末Cを同量用いた以外は、実施例1と同様にして、この発明の磁気テープを作製した。

比較例

下層用の酸化鉄磁性粉末Aの代わりに、粒子空孔率が平均9容量%で、保磁力が338エルステッド、飽和磁化量が73.0 emu/g、平均長軸径が0.4 μ m、窒素吸着法による比表面積が25.1 m^2/g の酸化鉄磁性粉末Dを同量用いた以外は、実施例1と同様にして、比較用の磁気テープを作製した。

上記実施例1、2および比較例の各磁気テープにつき、磁気特性としてテープの保磁力(Hc)、残留磁束密度(Br)および角型比(Br/Bm; Bm = 飽和磁束密度)を、また周波数特性としてDR₃₁₅、DR_{4k}およびDR_{10k}を、それぞれ調べた結果は、下記の表に示されるとおりであつた。なお、DR₃₁₅、DR_{4k}およびDR_{10k}とは下記のとおりである。

DR₃₁₅ … 315 Hzにおけるひずみ率3%の最

特開昭61-214223(5)

大出力レベルと、315 Hzのノイズレベルとの差

DR_{4k} … 4 KHzにおけるひずみ率3%の最大出力レベルと、4 KHzのノイズレベルとの差

DR_{10k} … 10 KHzにおける飽和最大出力レベルと、10 KHzのノイズレベルとの差

		実施例 1	実施例 2	比較例
磁気特性	H _c (エルステッド)	365	369	362
	B _r /B _m	0.84	0.84	0.83
	B _r (G)	1,670	1,640	1,660
DR ₃₁₅ (dB)		77	76	77
DR _{4k} (dB)		69	68	63
DR _{10k} (dB)		62	63	60

つぎに、両実施例と比較例の各磁気テープにつき、全周波数領域での最大出力レベル(MOL)とノイズレベル(ACバイアスノイズ)とを測定した結果を図面に示す。両レベルの幅がDRであり、これが広いほど性能にすぐれることを意味する。

以上の結果から明らかなように、この発明の磁

気テープは、低域および高域はもちろん、中域においてもDRの広いすぐれた性能を備えているものであることが判る。

4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明の磁気テープと比較用の磁気テープについての周波数特性を示したものである。

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 弥宜元 邦 夫

